

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-029800

(43)Date of publication of application : 06.02.2001

---

(51)Int.Cl. B01J 47/12  
B01D 71/32  
C08J 5/22  
H01B 1/06  
H01B 13/00  
H01M 4/86  
H01M 8/02  
H01M 8/10  
// H01M 10/40  
C08L 27:12

---

(21)Application number : 2000-145910

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 18.05.2000

(72)Inventor : OKUDA YASUHIRO

(30)Priority

Priority number : 11137768 Priority date : 18.05.1999 Priority country : JP

---

(54) ION EXCHANGE FILM, ION EXCHANGE FILM/ELECTRODE CONJUGATE AND PRODUCTION OF THEM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ion exchange film excellent in mechanical strength under a humid condition and having necessary ion conductivity in a membrane form by heat-treating a film-like material, which is formed from an aq. dispersion containing fine particles of fluoroplastic, an ion exchange polymer and a fluorine-containing surface active substance, at temp. equal to or higher than the m.p. of fluoroplastic.

SOLUTION: An aq. dispersion containing fine particles of fluoroplastic, an ion exchange polymer and a fluorine-containing surface active substance is applied or spread on a support and dried to form a film-like material which is, in turn, heat-treated at temp. equal to or higher than the m.p. of fluoroplastic. Herein, the mean particle size of the fine particles of fluoroplastic is usually about 50  $\mu\text{m}$  or less, pref., about 40  $\mu\text{m}$  or less, more pref., about 30  $\mu\text{m}$  or less. As the ion exchange polymer, a cation exchange fluoropolymer containing a fluorine atom and a cation exchange group is pref. As the fluorine-containing surface active substance, sodium or potassium perfluoroalkylsulfonate is pref.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## • NOTICES •

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. ~~esse~~ shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Ion exchange membrane which comes to heat-treat the filmy material formed at least from a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueosity dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) at the temperature more than the melting point of this fluororesin.

[Claim 2] Ion exchange membrane according to claim 1 to which aqueosity dispersion liquid mix and prepare the aqueous suspension of a fluororesin particle (A), the solution of an ion-exchange nature polymer (B), and the solution of a fluorine-containing surface active substance (C) at least.

[Claim 3] Ion exchange membrane according to claim 1 or 2 whose aqueosity dispersion liquid are what contains the cross linking agent (D) of this fluororesin further.

[Claim 4] Ion exchange membrane given in claim 1 whose ion-exchange nature polymer (B) is a cation-exchange nature fluorine polymer containing a fluorine atom and a cation-exchange radical thru/or any 1 term of 3.

[Claim 5] The ion exchange membrane and the electrode zygote with which ion exchange membrane given in claim 1 thru/or any 1 term of 4 is formed on the electrode.

[Claim 6] The manufacture approach of ion exchange membrane of applying or casting, drying a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueosity dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) on a base material at least, forming a filmy material, and subsequently heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluororesin.

[Claim 7] The manufacture approach of ion exchange membrane according to claim 6 that aqueosity dispersion liquid mix and prepare the aqueous suspension of a fluororesin particle (A), the solution of an ion-exchange nature polymer (B), and the solution of a fluorine-containing surface active substance (C) at least.

[Claim 8] The manufacture approach of ion exchange membrane according to claim 6 or 7 that aqueosity dispersion liquid are what contains the cross linking agent (D) of this fluororesin further.

[Claim 9] The manufacture approach of ion exchange membrane given in claim 6 whose ion-exchange nature polymer (B) is a cation-exchange nature fluorine polymer containing a fluorine atom and a cation-exchange radical thru/or any 1 term of 8.

[Claim 10] The manufacture approach of ion exchange membrane and an electrode zygote of applying or casting, drying a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueosity dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) on an electrode at least, forming a filmy material, and subsequently heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluororesin.

[Claim 11] The manufacture approach of of an ion exchange membrane and an electrode zygote according to claim 10 that aqueosity dispersion liquid mix and prepare the aqueous suspension of a fluororesin particle (A), the solution of an ion-exchange nature polymer (B), and the solution of a fluorine-containing surface active substance (C) at least.

[Claim 12] The manufacture approach of of an ion exchange membrane and an electrode zygote

according to claim 10 or 11 that aqueosity dispersion liquid are what contains the cross linking agent (D) of this fluororesin further.  
 [Claim 13] The manufacture approach of of an ion exchange membrane and an electrode zygote given in claim 10 whose ion-exchange nature polymer (B) is a cation-exchange nature fluorine polymer containing a fluorine atom and a cation-exchange radical thru/or any 1 term of 12.

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and NCIP1 are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About an ion exchange membrane, in more detail, thin film formation is possible for this invention, it is excellent in a mechanical strength, has ionic conductivity required as the diaphragm of a lithium ion battery, or polyelectrolyte film of a fuel cell, is excellent in the mechanical strength and endurance under humid, and its variation by the location of an ion exchange group is small, and it relates to the ion exchange membrane also suitable for the mass production of a large area. The ion exchange membrane of this invention is suitable as cation exchange membrane of the shape of a thin film which consists of homogeneous mixture of a fluororesin and a perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer. Moreover, this invention relates to the manufacture approach of ion exchange membrane excellent in these properties. Furthermore, this invention relates to the ion exchange membrane and the electrode zygote with which the ion exchange membrane excellent in these properties is formed on the electrode, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, ion exchange membrane is used for extensive applications, such as diaphragm; solid polymer electrolyte film, such as diaphragm; lithium ion batteries, such as electrolysis, electrodialysis, a diffusion dialysis, piezodialysis, the Donnan dialysis, reverse osmosis, and osmosis evaporation, and a fuel cell. If a general-purpose ion exchange membrane is classified on the quality of the material, it will be divided into a hydrocarbon system ion exchange membrane and a perfluorocarbon system ion exchange membrane.

[0003] Most hydrocarbon system ion exchange membranes introduce a cation-exchange radical or an anion-exchange radical into a styrene-divinylbenzene copolymer. As an ion exchange group, anion-exchange radicals, such as cation-exchange radicals, such as a sulfonic group and a carboxylic acid radical, or quaternary ammonium base, are used. Moreover, the bipolar ion exchange film which has a cation-exchange radical and an anion-exchange radical can be made by forming the styrene-vinylpyridine-divinylbenzene copolymer film into 4 class with sulfonation. Although hydrocarbon system ion exchange membrane is excellent in the electrochemical property, if chemical resistance and its oxidation resistance use it under the severe conditions in an elevated temperature or a strong oxidizing atmosphere etc. especially rather than are enough, endurance will fall remarkably. Therefore, if hydrocarbon system ion exchange membrane is used as the diaphragm for electrolysis, or a diaphragm for cells, the ion-exchange engine performance will fall in response to a chemical change.

[0004] Since the perfluorocarbon system ion exchange membrane developed as a giant-molecule solid-electrolyte membrane of a fuel cell is excellent in hot oxidation resistance and hot alkali resistance, it has come to be used by extensive technical fields including the diaphragm for brine electrolysis. The perfluorocarbon system cation exchange membrane using the sulfonic group and the carboxylic-acid radical as an ion exchange group is marketed by trade names (proprietary product name), such as Nafion (Nafion: E. I. du Pont de Nemours), deflection myon (Asahi Glass), ASHIPU REXX (Asahi Chemical), and Neosepta (Tokuyama Soda).

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

2006/07/28

polymer with the staple fiber of PTFE, textiles, a nonwoven fabric, or porous membrane.

compared with the perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer independent film, ionic conductivity falls by these approaches. If the amount of the compound-ized staple fiber of PTFE, textiles, a nonwoven fabric, or the porous membrane used is made low in order to control decline in ionic conductivity, it will become difficult to acquire sufficient reinforcement effectiveness. Moreover, as for these compound-ized film, ion conductivity and a mechanical characteristic fall after the repeat environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid. The reason is with the part where the staple fiber, the textiles, the nonwoven fabric, or porous membrane of PTFE which is reinforcing materials exists as a property essential to these compound-ized film, and the part where an ion-exchange nature polymer exists, and it is thought that it originates in a mechanical property and ionic conductivity being heterogeneous.

[0012] Membrane resistance is small, and is uniform, and aims at offering cation exchange membrane with physical reinforcement. The cation exchange membrane which carried out the graft polymerization of the fluoro vinyl sulfonic-acid system monomer to the film-like giant-molecule base (JP.57-85826A). After irradiating an ionizing radiation at an inactive polymer film, alpha, beta, and beta-trifluoro styrene or its solution is made to immerse or contact, and graft polymerization is carried out to it. Subsequently The cation exchange membrane (JP.60-55033A) which sulfonated the obtained graft polymerization film is proposed. The polyethylene film, the fluororesin film, etc. are used as a film.

[0013] However, by the above graft polymerization methods, it is difficult to carry out the graft polymerization of the functional-group content monomer to homogeneity in the thickness direction of a film, and variation tends to produce the obtained cation exchange membrane in distribution of the ion exchange group concentration of the thickness direction. Moreover, since it is easy to produce variation in the degree of polymerization by graft polymerization, it is difficult to control the ion exchange group concentration between the parts of cation exchange membrane to homogeneity.

[0014] It faces producing the ion exchange resin which consists of a fluorination olefine copolymer, and it is also indicated by above-mentioned JP.62-3164B that an olefin polymer and a fluorine polymer can be blended and fabricated if needed. However, by the mere blending method, since ion exchange resin and a fluorine polymer dissociate mutually and are not mixed with homogeneity, ion conductivity is low, the variation by the location is large, and a mechanical strength, especially the reinforcement under humid are low, and good ion exchange membrane cannot be obtained.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Thin film formation is possible, the purpose of this invention is excellent in especially the mechanical strength under humid, and has ionic conductivity required as the diaphragm of a lithium ion battery, polyelectrolyte film of a fuel cell, etc., and there is little degradation behind the repeat environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid, and its variation by the location of an ion exchange group is small, and it is to provide the ion exchange membrane also suitable for the mass production of a large area, and a list with the manufacture approach. Other purposes of this invention have the ion exchange membrane which has these outstanding properties in offering the ion exchange membrane and the electrode zygote currently formed on the electrode, and its manufacture approach.

[0016] This invention person found out that the ion exchange membrane excellent in many properties like the above was obtained by applying or casting, drying a fluororesin particle, an ion-exchange nature polymer, and the aqueous dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance on a base material, at least, forming a filmy material, and subsequently heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluororesin, as a result of inquiring wholeheartedly, in order to attain said purpose. If an electrode is used instead of a base material, ion exchange membrane and an electrode zygote can be obtained.

[0017] According to the approach of this invention, even if it is the thin film of about 20 micrometers of thickness, the ion exchange membrane which is excellent in \*\*\*\* breaking

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

2006/07/28

[0005] A perfluorocarbon system ion-exchange nature polymer is a polymer which makes a perfluoro alkylene group a principal chain frame, and has the structure of having an ion exchange group at the end of a perfluoro vinyl ether side chain in a part. A perfluorocarbon system ion exchange membrane can be manufactured by introducing an ion exchange group by hydrolysis etc., after carrying out extrusion molding of the perfluorocarbon system polymer which has -SO<sub>2</sub>F or carboxylate easily convertible into an ion exchange group, for example to the shape of film.

• If the sulfonic group of the perfluorocarbon-sulfonic-acid film is changed into an anion-exchange radical by the chemical reaction, perfluorocarbon system anion exchange membrane can be obtained. Du Pont Nafion is the perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer which hydrolyzed the copolymer of tetrafluoroethylene and perfluoro sulfonyl ethoxy vinyl ether.

[0006] Although perfluorocarbon system ion exchange membrane was chemically stable, if independent, it had its problem that especially the mechanical strength under humid was weak, and could not fully carry out thin film-ization. If thickness is about 50-270 micrometers and commercial perfluorocarbon system cation exchange membrane is made into thickness thinner than it, the mechanical strength under humid will fall remarkably. Although the manufacturing method of the improved cation-exchange radical content fluoropolymers is proposed by JP.62-3164B, the thickness of the ion exchange membrane shown in the example is 130 micrometers. Conventionally, even 50 micrometers of thin film-ization of perfluorocarbon system ion exchange membrane were a limitation practically.

[0007] Perfluorocarbon system ion exchange membrane is used for the solid polymer electrolyte film of a fuel cell, the diaphragm for electrolysis, the diaphragm for electroanalysis, etc. in many cases. It is required for these diaphragms chemically stable being a thing, that the permeability (for example, let me penetrate Na<sup>+</sup> and prevent transparency of OH<sup>-</sup> over ion is high, that it has high ion conductivity (for example, conductivity of H<sup>+</sup> or Na<sup>+</sup>), and that a mechanical strength should be tough.

[0008] Moreover, since these diaphragms are used by the damp or wet condition in contact with various liquids, it is important for them that especially the mechanical strength under humid is tough. Furthermore, these diaphragms are asked for neither a mechanical strength nor ionic conductivity falling after the environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid, and dimensional changes, such as contraction, not arising.

[0009] When these diaphragms make ion penetrate promptly in addition to many above properties, it is required for the membrane resistance of the diaphragm itself to be low, therefore to be able to make thickness as thin as possible is desired. If the solid polymer electrolyte film etc. is not used by the damp or wet condition, since it produces un-arranging, such as a fall of ionic conductivity, and generating of polarization, it is humidified to reactant gas and is maintaining the damp or wet condition indirectly. In this case, the humidity effect by reactant gas becomes high, and limiting current density improves, so that the thickness of an electrolyte membrane is thin. However, the mechanical strength under humid was low, there was a limitation in thin film-ization, and especially the conventional perfluorocarbon system ion exchange membrane had the problem of engine performance, such as ionic conductivity, falling after an environmental cycle load moreover.

[0010] It is (1) in order to solve said problem conventionally, How to mix a polytetrafluoroethylene (PTFE) staple fiber to the perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer which has cation-exchange radicals, such as a sulfonic group and a carboxylic-acid radical, (JP.54-157777A). (2) How to compound-ize a perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer and the textiles of PTFE fiber (JP.2-18336B). (3) How to compound-ize a perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer and a PTFE nonwoven fabric (JP.62-280231A). (4) — the approach (U.S. Pat. No. 5,094,895) — of filling up the porosity opening section of porosity macromolecule thin films, such as PTFE porous membrane, with a perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer, and using as bipolar membrane J. A. Kolda et al. Electrochemical Society Proceedings Vol.95, No.23, 193, etc. are proposed (1995). These approaches reinforce the mechanical strength of a perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer by the staple fiber, the textiles, the nonwoven fabric, or porous membrane of PTFE.

[0011] As for the film which compound-ized the perfluoroalkyl system cation-exchange nature

strength and is especially excellent in the \*\*\*\* breaking strength under humid can be obtained. Although the ion exchange membrane of this invention is mixing the fluororesin, its ionic conductivity is equivalent to the ion-exchange nature polymer (typically perfluoroalkyl system cation-exchange nature polymer) film. And as for the ion exchange membrane of this invention, there is very little such performance degradation also after the repeat environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid as compared with the ion exchange membrane by the conventional technique.

[0018] Since the ion exchange membrane of this invention contains the fluororesin, chemical resistance, thermal resistance, its oxidation resistance, etc. are good. Especially, as an ion-exchange nature polymer, if a perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer is used, these properties can obtain the exceptionally excellent cation exchange membrane. If an electrode material is used instead of a base material in case a film is produced by the applying method or the casting method using the aforementioned aqueous dispersion liquid, ion exchange membrane and an electrode zygote can be obtained. This zygote is suitable as the solid polymer electrolyte film and electrode complex of a fuel cell. If aqueous dispersion liquid are made to contain the cross linking agent of a fluororesin, the ion exchange membrane in which the bridge was constructed over the fluororesin in the film, consequently the mechanical strength was further excellent after heat-treatment can be obtained. This invention comes to be completed based on these knowledge.

[0019]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, the ion exchange membrane which comes to heat-treat the filmy material formed at least from a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueous dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) at the temperature more than the melting point of this fluororesin is offered. Moreover, according to this invention, the ion exchange membrane and the electrode zygote with which this ion exchange membrane is formed on the electrode are offered.

[0020] According to this invention, at least, it applies or casts, a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueous dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) are dried on a base material, a filmy material is formed, and, subsequently, the manufacture approach of ion exchange membrane of heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluororesin is offered.

[0021] Furthermore, according to this invention, at least, it applies or casts, a fluororesin particle (A), an ion-exchange nature polymer (B), and the aqueous dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance (C) are dried on an electrode, a filmy material is formed, and, subsequently, the manufacture approach of ion exchange membrane and an electrode zygote of heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluororesin is offered.

[0022]

[Embodiment of the Invention] 1. As a fluororesin used by fluororesin particle this invention, a polytetrafluoroethylene (PTFE) and tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer (FEP), a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-vinylidene fluoride copolymer (TFE-HFP-VDF), ethylene-tetrafluoroethylene copolymers (ETFE), two or more sorts of such mixture, etc. can be mentioned, for example.

[0023] The particle of these fluororesins is used in this invention, 40 micrometers or less of mean particle diameter of a fluororesin particle are 50 micrometers or less usually 30 micrometers or less more preferably. When the mean particle diameter of a fluororesin particle is 20 micrometers or less and 15 more micrometers or less in many cases, a good result is easy to be obtained in respect of the mechanical strength under humid etc. Although especially the minimum of the mean particle diameter of a fluororesin particle is not restricted, it is usually about 0.1 micrometers. Although a globular form or an unsymmetrical configuration is sufficient as the configuration of a fluororesin particle, it is the point that the ion exchange membrane excellent in the mechanical strength is easy to be obtained, and it is desirable that it is an unsymmetrical configuration. The mean diameter of a fluororesin particle is the value measured

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

2006/07/28

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

2006/07/28

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

2006/07/28

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejie

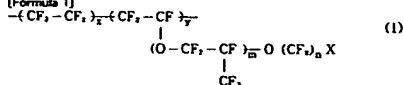
2006/07/28

with the electron microscope, respectively about what a fluorescein particle depends on the grinding method with light scattering measurement again about what a fluorescein particle depends on a polymerization method (dispersion).

[0024] The dispersion which condensed and stabilized the suspension which suspended the fluorosurfactant particle in water, and the latex obtained by the emulsion polymerization as aqueous suspension of a fluorosurfactant particle is mentioned. Although water is used for the aqueous suspension of a fluorosurfactant particle as a dispersion-medium object, it may use the organic solvent of easy-volatility together by water miscibility, such as alcohol, by request. In the phase of preparing the aqueous suspension of a fluorosurfactant particle, the below-mentioned water-solubilizing surface active substance can be added. Although especially the concentration of the water-solubilizing surface active substance is 0.01 to 5.00 parts by weight usually is 50.0 of the weight more preferably 100 to 200 of the weight.

[0025] 2. Especially as an ion-exchange nature polymer ion-exchange nature polymer, although not limited it is an ion-exchange nature fluorine polymer containing a fluorine atom and an ion exchange group preferably, and is a cation-exchange nature fluorine polymer containing a fluorine atom and a cation-exchange radical more preferably. As such a cation-exchange nature polymer, perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer, alpha and alpha, and beta-trifluoro styrene sulfonic-acid polymer etc. can be mentioned. Also in these, the perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer expressed with the following formula (1) is desirable.

[0026]  
[Formula 1]



[0027]  $m \geq 0$ ,  $n = 1-5$ ,  $x, y$  = copolymerization mole ratio (arbitration)

X = — SO — three — H — COOH — C (CF<sub>3</sub>) — two — OH — SO — two — NHR (R: hydrocarbon) — P — (— O —) — (— OH —) — two — or — these — a derivative — (— O — CH<sub>2</sub> —) — [These perfluorocarbon system contain exchange nature polymers have a sulfonic group, a carboxylic-acid radical, a phosphoric-acid radical, a radical third class alcohol (of perfluoro), a sulfonic-acid amide group, etc., as a cation-exchange radical, m is 0-10 preferably. Also in these, especially the perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer expressed with the following formula (2) is desirable.

(0029)

$$\begin{array}{c} \text{[Formula 2]} \\ \text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_x\text{-(CF}_2\text{-CF)}_y\text{-} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{(O-CF}_2\text{-CF)}_m\text{O (CF}_2\text{)}_n\text{SO}_3\text{H} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{CF}_3 \end{array} \quad (2)$$

[0030]  $m \times 0n = 1 - 5$  ion-exchange equivalent = 800-1200 [0031] If a tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene-vinylidene fluoride copolymer (TFE-HFP-VDF), an ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE), etc. use the resin of a low-melt point comparatively, as long as they will fulfill oxidation resistance and alkali resistance as a fluororesin, hydrocarbon system ion-exchange nature polymers, such as a polyethylene glycol and polystyrene sulfonate, can also be used as an ion-exchange nature polymer.

[0032] The precursor which an ion-exchange nature polymer, especially a perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer consider as the functional group (for example, carboxylate radical) which can change an ion exchange group into this ion exchange group at water, an organic solvent, etc. in a poorly soluble case, or has such a functional group can be used, and such a precursor etc. is included by the ion-exchange nature polymer used by this

dispersion liquid contain the matter (cross linking agent) of cross-linking, to heat a filmy material to the filmy material formed from these aqueosity dispersion liquid, and just to make it to irradiate an ionizing radiation or construct a bridge, in order to construct a bridge in a fluororesin. You may add to the aqueous suspension of a fluororesin particle beforehand, or a cross linking agent may be added to a fluororesin particle, an ion-exchange nature polymer, and the aqueosity dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance.

[0039] As for a cross linking agent, it is desirable to carry out selection use of the thing suitable for it according to the class of fluororesin to be used. For example, when a fluororesin contains an ethylene unit as a copolymerization component like ETFE, polyfunctional radical polymerization nature monomers such as a divinylbenzene, diisopropenylbenzene, and trimethylolpropane triacrylate, are desirable as a cross linking agent. When a fluororesin contains a vinylidene fluorine unit, such as a tetrafluoroethylene-hexafluoro propylene-fluoride [vinyl] DIN copolymer, as a copolymerization component, a cross linking agent containing an onegroup, a dihydroxy compound (perfluoro) alkane, and phenylenediamine, 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane, 2-bis(4-hydroxyphenyl) hexafluoropropane and bis(2-hydroxyphenyl) methane, etc. is desirable.

[0040] If the matter of the compound contains an ionic conductivity functional group, such as a sulfonic group, a carboxyl group, and a phosphonic group, as a cross linking agent is used, it is possible to raise the ionic conductivity of ion exchange membrane. The cross linking agent containing an ionic conductivity functional group, the compound which sulfonated the compound, such as divinylbenzene, diisopropenylbenzene, phenylenediamine, 2, and 2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, hexafluorobenzene, with the chlorosulfonic acid, the sulfuric acid, etc. is mentioned, for example. After forming a filmy material using the cross linking agent containing the benzene ring like the above instead of using the cross linking agent which introduced the ionic conductivity functional group beforehand, or after constructing a bridge in a filmy material, it may sulfonate by the tail end process and an ionic conductivity functional group may be introduced.

[0041] although especially the operating rate of a cross linking agent is not limited -- the fluorescein particle 100 weight section -- receiving -- usually -- 0.1 - 30 weight section -- desirable -- 0.5 - 20 weight section -- it is 1 - 15 weight section more preferably. When the operating rate of a cross linking agent is within the limits of this, a mechanical strength and endurance are fully easy to be improved.

[0042] 5. Manufacture of an ion exchange membrane in a manufacture article, this invention of ion exchange membrane by applying or casting, drying a fluorosulfonic percolate, an ion-exchange nature polymer, and the aqueous dispersion liquid containing a fluorine-containing surface active substance on a base material, at least, forming a filmy material, and subsequently heat-treating this filmy material at the temperature more than the melting point of this fluorosulfonic. Especially as a base material, although not limited, sheet and film, such as an SUS plate, etc. usually used the thing of the quality of the material which is equal to the heat-treatment more than the melting point of a fluorosulfonic. [of metal plate; heat resistant resin]

[0043] the mixing ratio of a fluororesin particle (A) and an ion-exchange nature polymer (B) — a rate (A:B) — the weight ratio of solid content criteria — it is — usually — 1:99-80:20 — desirable — 3:97-50:50 — it is 5:95-30:70 more preferably. If there are too few mixed ratios of a fluororesin particle, the mechanical strength of ion exchange membrane will fall, and the degradation behind the repeat environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid will become large. If there are too many mixed ratios of a fluororesin particle, ionic conductivity will fall.

[0044] As for the mixed ratio of a fluorosulfon particle and an ion-exchange nature polymer, it is desirable above-mentioned to be within the limits and to set up suitably according to the class of a fluorosulfon or ion-exchange nature polymer, desired ion exchange capacity, etc. As for the concentration of the ion exchange group in the ion exchange membrane after shaping, it is desirable to become the range of 1.0 ~ 2.0 meq/g with ion exchange capacity. [0045] The mixed ratio of a fluorine-containing surface active substance is the whole-quantity of 0.01 to 10% by weight, and it is desirable to be within the limits and to set up suitably according to the criteria of aqueous dispersibility and the like. It is desirable to be within the limits of 0.01 to 15% of the weight. It becomes difficult to prevent condensation of a fluorosulfon particle and an ion-exchange nature polymer, if there are too few mixed ratios of a fluorine-containing

invention. When such a precursor etc. is used, after film production or heat-treatment of a filmy material, hydrolysis, neutralization, etc. are processed and a functional group is transformed to an ion exchange group. When using a poorly soluble ion-exchange nature polymer, this a part of polymer may exist in the state of distribution in the solution.

[0033] The solution of an ion-exchange nature polymer is prepared as a solvent using water, alcohol, an acetone, tetrahydrofurans, these mixed solvents, etc. As a solvent, especially the mixed solvent that used the organic solvent of easy-volatility together by water miscibilities, such as water and alcohol, is desirable. Although especially the concentration of the ion-exchange nature polymer in a solution is not limited, it is 5 - 80 % of the weight usually 15 - 60 % of the weight more preferably ten to 70% of the weight.

[0034] 3. In fluorine-containing surface active substance aqueous dispersion liquid, in order to make homogeneity carry out distributed mixing of a fluorosurfactant particle and the ion-exchange nature polymer, add a fluorine-containing surface active substance. In case the aqueous suspension of a fluorine particle and the solution of an ion-exchange nature polymer are mixed by adding a fluorine-containing surface active substance, it can prevent a fluorine particle condensing, and homogeneity can be made to be able to distribute a fluorosurfactant particle and an ion-exchange nature polymer, and the ion exchange membrane which was excellent in ion conductivity with it can be obtained.

[0033] In order to make the aqueous suspension of a commercial fluorosurfactant emulsify a fluorosurfactant particle, there is also a thing containing a surface active substance in it, but in the aqueous suspension of a fluorosurfactant particle and the solution of an ion-exchange nature polymer are mixed only with the content of the surface active substance mixed for emulsification, it is difficult to prevent a fluorosurfactant particle condensing. Moreover, it is difficult to prevent condensation of a fluorosurfactant particle, an ion-exchange nature polymer, and the aqueous dispersion liquid that contain a cation-exchange nature fluorine polymer especially as the surface active substance is things other than a fluorine-containing surface active substance. Therefore, in the present invention, a fluorine-containing surface active substance and a fluorine-containing surface active substance are prepared, a fluorine-containing surface active substance is added and a fluorine-containing surface active substance is made to contain in aqueous dispersion liquid in this invention.

(0036) The fluorine-containing surface active substance of 5,000 or less Nonion system or an anion system has [100,000 or less / 10,000 or less / preferably molecular weight more preferably desirable as a fluorine-containing surface active substance. As an example of a fluorine-containing surface active substance, the fluorine-containing surface active substance of the Nonion systems, such as fluorine-containing surface active substance, perfluoroalkyl polyoxyethylene ethanol of anion systems, such as perfluoroalkyl sulfonate (for example, sodium salt, potassium salt, ammonium salt), perfluoroalkyl carboxylate, and a perfluoroalkyl polyoxyethylene sulfonate, perfluoroalkyl alkylate, and fluorination alkyl ester can be mentioned, for example. Also in these, perfluoroalkyl sulfonic-acid sodium or potassium is desirable in this invention.

[0037] When a fluorine-containing surface active substance is a solid-state, it is not made to dissolve in the aqueous suspension of a fluorosurfactant particle, and/or the solution of an ion-exchange nature polymer by the solid state, but the solution of a fluorine-containing surface active substance is prepared beforehand, and it is desirable from a viewpoint of homogeneity dispersibility to dissolve this solution in the aqueous suspension of a fluorosurfactant particle and/or the solution of an ion-exchange nature polymer. It is desirable that it is the mixed solvent which used the organic solvent of easy-volatility together by water miscibilities, such as water and alcohol, as a solvent. As alcohol of a solvent, methyl alcohol, ethyl alcohol, isopropyl alcohol, the diethylene-glycol monobutyl ether, etc. can be mentioned, for example. Although especially the concentration of the fluorine-containing surface active substance in a solution is not limited, it is 1 - 80 % of the weight usually 5 - 30 % of the weight more preferably 30 to 50% of the weight.

[0038] 4. In order to make still smaller improvement in a mechanical strength, and degradation below the repeat environmental cycle load of the elevated temperature/low temperature under humid under [of the cross linking agent ion exchange membrane of a fluorosurfactant] humid, a bridge can be constructed in the fluorosurfactant in the film. What is necessary is to make aqueous

[http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran\\_web.cgi#ejio](http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi#ejio)

surface active substance, if many [ too ], a mechanical strength will fall or the property fall after an environmental cycle load will become large.

[0046] The approach of containing a fluorosurfactant, an ion-exchange nature polymer, and a fluorine-containing surfactant at least, and applying aqueous dispersion liquid on a base material as an approach of forming a film material by request using the aqueous dispersion liquid which contain the cross linking agent of a fluorosurfactant etc. further, or casting is desirable. In order to apply or cast aqueous dispersion liquid, the approach of making thick aqueous dispersion liquid and casting on a base material, the approach of applying with the brush, the approach of carrying out the spray coat, the approach of carrying out a spin coat, etc. are mentioned. By adopting the applying method and the casting method, it is possible to mass-produce the ion exchange membrane of a large area. By using the casting method, the applying method, or the casting method of a base material, it can also consider as the ion exchange membrane of various configurations other than the shape of a film.

[0047] After applying or casting aqueous dispersion liquid on a base material, it dries and the film material (desiccation coat) which consists of mixture containing a fluorosurfactant particle and an ion-exchange nature polymer is formed. By using aqueous dispersion liquid, a fluorosurfactant particle and an ion-exchange nature polymer can be mixed to homogeneity, and a homogeneous film material can be obtained. It dries and the obtained film material is heat-treated at the temperature more than the melting point of the used fluorosurfactant. By heat-treatment, a fluorosurfactant particle can be sintered, a fluorosurfactant particle and an ion-exchange nature polymer can be unified, and an ion-exchange membrane excellent in a mechanical strength, thermal resistance, chemical resistance, and acid resistance and ion-exchange strength, endurance after humid etc. can usually be formed. After heat-treatment, the ion-exchange membrane of this invention is quenched and exfoliates from a base material.

[0048] When aqueous dispersion liquid contain the cross linking agent of a fluororesin, a cross linking agent is activated and a fluororesin is made to construct a bridge. When this cross linking agent is what demonstrates effectiveness with heat, crosslinking reaction occurs after the above-mentioned heat-treatment. If there is need for crosslinking reaction, radical initiators, such as organic peroxide and an organic azo compound, can also be made to contain. When this cross linking agent is what demonstrates effectiveness by the exposure of an activity beam of light, activity beams of light, such as an electron ray and ultraviolet rays, are irradiated, and crosslinking reaction is made to cause before and after heat-treatment.

[0049] Since the ion-exchange nature polymer is distributing to homogeneity, there is no variation in the ion-exchange engine performance by the location, and there is also no variation in the thickness direction into the ion exchange membrane of this invention. Although especially the thickness of the ion exchange membrane of this invention is not limited but can be suitably chosen according to the purpose of use, preferably, it is 10-30 micrometers more preferably, and, in many cases, can 5-100 micrometers usually obtain 8-50 micrometers of good results with about 20-micrometer thin film.

[0050] When using as the diaphragm of a lithium ion battery, an electrolyte diaphragm of a fuel cell, etc., for the ion exchange membrane of this invention, it is desirable for \*\*\* breaking strength [in / in] the \*\*\* breaking strength by dryness / 15 or more MPa and a damp or wet condition] to be 10 or more MPa and for an underwater volume resistivity to be 15 or less (that is, for ionic conductivity 0.07 or more S/cm) ohm-cm. As for the ion exchange membrane of this invention, it is desirable for \*\*\* breaking strength to be [for dryness or the wet condition] 20 or more MPa as preferably, and for an underwater volume resistivity to be 13 or less ohm-cm 15 or more MPa. As for the ion exchange membrane of this invention, it is desirable under 95% of relative humidity to hold physical properties equivalent to the above also after -40 to +85 degrees C repeat environmental cycle load. Furthermore, after an environmental cycle load, dimension contraction is desirable and, as for the ion exchange membrane of this invention, it is desirable that it is 3% or less more preferably 5% or less.

[0051] When the ion exchange membrane of this invention is what has cation-exchange radicals, such as a sulfonic group, it can also be transformed to an anion-exchange radical by the reaction of degeneration. A sulfonic group may be changed into a carboxylic-acid radical. Moreover,

ammonia and an amine can perform surface qualification of ion exchange membrane. The front face of ion exchange membrane may be sulfonamide-ized. These reforming can be carried out according to the conventional method of this technical field. Furthermore, it is a film production process and it is also possible to make it unite with reinforcing materials and to consider as bipolar membrane.

[0052] 6. In case the ion exchange membrane of ion exchange membrane and electrode zygote<sup>1</sup> this invention is manufactured, if the electrode material which has conductivity required to use for electrodes, such as a lithium ion battery and a fuel cell, is used, the ion exchange membrane and the electrode zygote which ion exchange membrane (electrolyte membrane) and an electrode unified can be manufactured instead of the base material which applies or casts aqueous dispersion liquid. According to this approach, since it is not necessary to paste up ion exchange membrane with a hotpress etc. on the surface of an electrode, degradation and damage on ion exchange membrane and an electrode can be prevented.

[0053] The ion exchange membrane and the electrode zygote obtained by this approach are excellent in the adhesion of an electrode and ion exchange membrane, and excellent in dependability over a long period of time. It has conductivity required as an electrode material to use for electrodes, such as a lithium ion battery and a fuel cell, and the carbon cross which is excellent in oxidation resistance, acid resistance, alkali resistance, etc., carbon paper, titanium, stainless steel, etc. are suitable.

[0054]

[Example] Hereafter, an example and the example of a comparison are given and this invention is explained concretely. In addition, the measuring methods, such as physical properties, are as follows.

(1) It measured using the thickness dial gage.

(2) The strip of paper with a width of 5mm was cut down from \*\*\*\* breaking strength ion exchange membrane, and it considered as the sample, it pulled until it fractured this sample by part for speed-of-testing/10mm using the Instron tension tester, and \*\*\*\* breaking strength was measured. The sample in the damp or wet condition after 24-hour immersion was used for water for the sample of dryness, and the sample, and \*\*\*\* breaking strength was measured.

[0055] (3) Ionic conductivity (underwater volume resistivity)

The sample film was clipped in a circle with a diameter of 1.5cm, it inserted with the 2cm platinum plate electrode in distilled water, the electrical potential difference of 1V was impressed by 10kHz of alternating currents, and the volume resistivity was measured.

(4) 50 cycle load of the following cycles (one cycle = \*\*\*) was carried out to the environmental cycle load condition sample. The both ends of a film were not fixed among the load.

\*\* -40 degrees C → +85 degrees C, 95%RH, 0.5hr maintenance → 85 degrees C, 95%RH, 1hr temperature fall → 85 degrees C → -40 degrees C, 95%RH, 0.5hr maintenance : dimension contraction was computed from change of the die length of the sample before and behind -40 degrees C and a 1hr(5) contraction environmental cycle load.

[0056] [example 1] polytetrafluoroethylene (PTFE: — a globular shape —) The mixed dissolution of isopropyl alcohol / the 1ml of the water (9/1) mixed solutions which contain perfluoro dodecyl sulfonic-acid sodium 10% in 20ml of aqueous suspension which contains about 0.3 micrometers at about 20% of the weight of a rate is carried out. Mean particle diameter = subsequently a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer — [ — isopropyl alcohol / 80ml of contained water (9/1) mixed solutions of 117 (trademark)20 % of the weight of Du Pont Nafion which come out of comparatively — in addition, mixed stirring was carried out at the room temperature for 2 hours. After dropping the obtained aqueous dispersion liquid on the SUS316 plate and casting into the thickness of 100 micrometers, it dried for 30 minutes at 60 degrees C, and the coat was formed. After repeating this dropping, flow casting, and desiccation actuation 3 times, the desiccation coat was heated for 5 minutes at 370 degrees C. Then, SUS316 plate with which the desiccation coat was formed was immediately immersed in ethanol with a temperature of -50 degrees C, and the coat was exfoliated from SUS316 plate, and cation exchange membrane was obtained.

[0057] It was 21 micrometers when the thickness of this cation exchange membrane was measured by the dial gage. The \*\*\*\* breaking strength of this ion exchange membrane was

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje

2006/07/28

degrees C, and the coat was exfoliated from SUS316 plate, and cation exchange membrane was obtained. About the obtained cation exchange membrane, the property was evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0064] a [example 5] ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (an ETFE: unsymmetrical configuration —) The mixed dissolution of isopropyl alcohol / the 1ml of the water (9/1) mixed solutions which contain perfluoro dodecyl sulfonic-acid sodium 10% in 20ml of aqueous suspension which contains about 20 micrometers about 18% of the weight, and contains a divinylbenzene (DVB) at 2% of the weight of a rate is carried out. Mean diameter = subsequently a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer — [ — isopropyl alcohol / 80ml of contained water (9/1) mixed solutions of 117 (trademark)20 % of the weight of Du Pont Nafion which come out of comparatively — in addition, mixed stirring was carried out at the room temperature for 2 hours.

[0065] After dropping the obtained aqueous dispersion liquid on the SUS316 plate and casting into the thickness of 100 micrometers, it dried for 30 minutes at 60 degrees C, and the coat was formed. After repeating this dropping, flow casting, and desiccation actuation 3 times, the desiccation coat was heated for 5 minutes at 300 degrees C. Then, Co60 electron ray of 100Kgy was irradiated. Subsequently, the coat was exfoliated from SUS316 plate and cation exchange membrane was obtained. About the obtained cation exchange membrane, the property was evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0066] About the [example 1 of comparison] perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer film (Du Pont Nafion 112, thickness = 51 micrometers), the same measurement as an example 1 was carried out. A result is shown in Table 1.

[0067] After extension PTFE porous membrane (porosity = 89%, thickness = 20 micrometers) was immersed in the alcohol / water mixed solution which contains the [example 2 of comparison] perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer (Du Pont Nafion 117) at 50% of the weight of a rate, it pulled up, and it dried, fixing so that this porous membrane may not contract. This actuation was repeated 10 times and it was filled up with the perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer in the porosity opening of extension PTFE porous membrane. Thus, the same measurement as an example 1 was carried out using the obtained cation exchange membrane. A result is shown in Table 1.

[0068]

[Table 1]

21MPa(s) in dryness at the damp or wet condition after 24-hour immersion at 25MPa(s) and water. About this ion exchange membrane, with a diameter of 2cm when clipped circularly, it inserted with the platinum plate electrode in distilled water, the electrical potential difference of 1V was impressed by 10kHz of alternating currents and resistance was measured, the volume resistivities were 11 ohm-cm. After carrying out 50 cycle load of the environmental cycle of predetermined conditions for this ion exchange membrane, in dryness, \*\*\*\* breaking strength was 20MPa(s) and the volume resistivities were 12 ohm-cm at the damp or wet condition after 24-hour immersion at 23MPa(s) and water. Moreover, dimension contraction from before an environmental cycle load was 2%.

[0058] a [example 2] tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA: — a globular shape —) The mixed dissolution of isopropyl alcohol / the 1ml of the water (9/1) mixed solutions which contain perfluoro dodecyl sulfonic-acid sodium 10% in 20ml of aqueous suspension which contains about 30 micrometers at about 20% of the weight of a rate is carried out. Mean particle diameter = subsequently a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer — [ — isopropyl alcohol / 80ml of contained water (9/1) mixed solutions of 117 (trademark)20 % of the weight of Du Pont Nafion which come out of comparatively — in addition, mixed stirring was carried out at the room temperature for 2 hours.

[0059] After dropping the obtained aqueous dispersion liquid on the SUS316 plate and casting into the thickness of 100 micrometers, it dried for 30 minutes at 60 degrees C, and the coat was formed. After repeating this dropping, flow casting, and desiccation actuation 3 times, the desiccation coat was heated for 5 minutes at 350 degrees C. Then, SUS316 plate with which the desiccation coat was formed was immediately immersed in ethanol with a temperature of -50 degrees C, and the coat was exfoliated from SUS316 plate, and cation exchange membrane was obtained. About the obtained cation exchange membrane, the property was evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0060] a [example 3] tetrafluoroethylene-perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (a PFA: unsymmetrical configuration —) The mixed dissolution of isopropyl alcohol / the 1ml of the water (9/1) mixed solutions which contain perfluoro dodecyl sulfonic-acid sodium 10% in 20ml of aqueous suspension which contains about 6 micrometers at about 20% of the weight of a rate is carried out. Mean particle diameter = subsequently a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer — [ — isopropyl alcohol / 80ml of contained water (9/1) mixed solutions of 117 (trademark)20 % of the weight of Du Pont Nafion which come out of comparatively — in addition, mixed stirring was carried out at the room temperature for 2 hours.

[0061] After dropping the obtained aqueous dispersion liquid on the SUS316 plate and casting into the thickness of 100 micrometers, it dried for 30 minutes at 60 degrees C, and the coat was formed. After repeating this dropping, flow casting, and desiccation actuation 3 times, the desiccation coat was heated for 5 minutes at 350 degrees C. Then, SUS316 plate with which the desiccation coat was formed was immediately immersed in ethanol with a temperature of -50 degrees C, and the coat was exfoliated from SUS316 plate, and cation exchange membrane was obtained. About the obtained cation exchange membrane, the property was evaluated like the example 1. A result is shown in Table 1.

[0062] a [example 4] ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (an ETFE: unsymmetrical configuration —) The mixed dissolution of isopropyl alcohol / the 1ml of the water (9/1) mixed solutions which contain perfluoro dodecyl sulfonic-acid sodium 10% in 20ml of aqueous suspension which contains about 12 micrometers at about 20% of the weight of a rate is carried out. Mean particle diameter = subsequently a perfluorocarbon-sulfonic-acid polymer — [ — isopropyl alcohol / 80ml of contained water (9/1) mixed solutions of 117 (trademark)20 % of the weight of Du Pont Nafion which come out of comparatively — in addition, mixed stirring was carried out at the room temperature for 2 hours.

[0063] After dropping the obtained aqueous dispersion liquid on the SUS316 plate and casting into the thickness of 100 micrometers, it dried for 30 minutes at 60 degrees C, and the coat was formed. After repeating this dropping, flow casting, and desiccation actuation 3 times, the desiccation coat was heated for 5 minutes at 300 degrees C. Then, SUS316 plate with which the desiccation coat was formed was immediately immersed in ethanol with a temperature of -50

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi.ejje

2006/07/28

例	実 績 例										社 会 例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A) フラッシュ製造設備低下 原因調査 (B) イオン交換樹脂劣化原因調査 (C) 台フラスコ製造工程の無関係 因子調査	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS	PFGE 型別 Nation PPDS
イオン交換樹脂 (u.m.)	21	20	19	18	20	19	18	17	16	15	14	13
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	25	23	22	21	20	19	18	17	16	15	14	13
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	11	11	10	11	11	10	11	11	10	11	11	10
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	23	27	32	36	41	46	51	56	61	66	71	76
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	1	2	3	4	5	6	7	8
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5	6	7
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5	6
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	2
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
イオン交換樹脂 (Q.c.m.)	0	0	0	0	0	0	0	0	0			

was further carried out for 5 minutes at 370 degrees C, the part which the PTFE particle condensed, and parts other than this dissociated completely, and a uniform thin film was not obtained.

[0071]

[Effect of the Invention] According to this invention, thin film shaping is possible and it excels in a mechanical strength, it has ionic conductivity required as the diaphragm of a lithium ion battery, or polyelectrolyte film of a fuel cell, and excels in the mechanical strength and endurance after humid, and the variation by the location of an ion exchange group is small, and the ion exchange membrane and the list also suitable for the mass production of a large area are provided with the manufacture approach. Moreover, according to this invention, the ion exchange membrane and the electrode zygote which the ion exchange membrane which has the engine performance which was excellent in the above, and an electrode unified, and its manufacture approach are offered.

[0072] Since the ion exchange membrane of this invention is excellent in the mechanical strength under humid with the thin film, it is suitable especially as cation exchange membrane of the shape of a thin film which consists of homogeneous mixture of a fluororesin and a perfluorocarbon system cation-exchange nature polymer. The ion exchange membrane of this invention can be used for extensive applications, such as diaphragms, such as diaphragm; lithium ion batteries, such as electrolysis, electrodialysis, a diffusion dialysis, piezodialysis, the Desmin dialysis, reverse osmosis, and osmosis evaporation, and a fuel cell, and solid polymer electrolyte film.

[Translation done.]

**ION EXCHANGE FILM, ION EXCHANGE FILM/ELECTRODE CONJUGATE AND PRODUCTION OF THEM**

**Publication number:** JP2001029800

**Publication date:** 2001-02-06

**Inventor:** OKUDA YASUHIRO

**Applicant:** SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

**Classification:**

- international: *B01D71/32; B01J47/12; C08J5/22; H01B1/06; H01B13/00; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10; H01M10/40; B01D71/00; B01J47/00; C08J5/20; H01B1/06; H01B13/00; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; B01J47/12; B01D71/32; C08J5/22; H01B1/06; H01B13/00; H01M4/86; H01M8/02; H01M8/10; C08L27/12*

- european:

**Application number:** JP20000145910 20000518

**Priority number(s):** JP20000145910 20000518; JP19990137768 19990518

**Report a data error here**

**Abstract of JP2001029800**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain an ion exchange film excellent in mechanical strength under a humid condition and having necessary ion conductivity in a membrane form by heat-treating a film-like material, which is formed from an aq. dispersion containing fine particles of fluoroplastic, an ion exchange polymer and a fluorine-containing surface active substance, at temp. equal to or higher than the m.p. of fluoroplastic. **SOLUTION:** An aq. dispersion containing fine particles of fluoroplastic, an ion exchange polymer and a fluorine-containing surface active substance is applied or spread on a support and dried to form a film-like material which is, in turn, heat-treated at temp. equal to or higher than the m.p. of fluoroplastic. Herein, the mean particle size of the fine particles of fluoroplastic is usually about 50  $\mu$ m or less, pref., about 40  $\mu$ m or less, more pref., about 30  $\mu$ m or less. As the ion exchange polymer, a cation exchange fluoropolymer containing a fluorine atom and a cation exchange group is pref. As the fluorine-containing surface active substance, sodium or potassium perfluoroalkylsulfonate is pref.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-29800

(P2001-29800A)

(43) 公開日 平成13年2月6日 (2001.2.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 47/12		B 0 1 J 47/12	B
B 0 1 D 71/32		B 0 1 D 71/32	
C 0 8 J 5/22	CEW 1 0 1	C 0 8 J 5/22	CEW 1 0 1
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-145910 (P2000-145910)

(22) 出願日 平成12年5月18日 (2000.5.18)

(31) 優先権主張番号 特願平11-137768

(32) 優先日 平成11年5月18日 (1999.5.18)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 奥田 泰弘

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 イオン交換膜、イオン交換膜・電極接合体、及びこれらの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 薄膜形成が可能で、湿潤下での機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜などとして必要なイオン伝導度を有し、湿潤下での高温/低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が少なく、かつ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、該イオン交換膜と電極との接合体、並びにこれらの製造方法を提供すること。

【解決手段】 少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜、該イオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、並びにこれらの製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜。

【請求項2】 水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー（B）の溶液、及び含フッ素界面活性物質（C）の溶液を混合して調製したものである請求項1記載のイオン交換膜。

【請求項3】 水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤（D）をさらに含有するものである請求項1または2記載のイオン交換膜。

【請求項4】 イオン交換性ポリマー（B）が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項1乃至3のいずれか1項に記載のイオン交換膜。

【請求項5】 請求項1乃至4のいずれか1項に記載のイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体。

【請求項6】 少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜の製造方法。

【請求項7】 水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー（B）の溶液、及び含フッ素界面活性物質（C）の溶液を混合して調製したものである請求項6記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項8】 水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤（D）をさらに含有するものである請求項6または7記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項9】 イオン交換性ポリマー（B）が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項6乃至8のいずれか1項に記載のイオン交換膜の製造方法。

【請求項10】 少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を電極上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項11】 水性分散液が、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）の水性懸濁液、イオン交換性ポリマー（B）の溶液、及び含フッ素界面活性物質（C）の溶液を混合して調製したものである請求項10記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項12】 水性分散液が、該フッ素樹脂の架橋剤

（D）をさらに含有するものである請求項10または11記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

【請求項13】 イオン交換性ポリマー（B）が、フッ素原子と陽イオン交換基とを含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである請求項10乃至12のいずれか1項に記載のイオン交換膜・電極接合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、イオン交換膜に関する、さらに詳しくは、薄膜形成が可能で、機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜として必要なイオン伝導度を有し、湿潤下での機械的強度と耐久性に優れ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜に関する。本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂とパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーとの均質な混合物からなる薄膜状の陽イオン交換膜として好適である。また、本発明は、これらの特性に優れたイオン交換膜の製造方法に関する。さらに、本発明は、これらの特性に優れたイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、イオン交換膜は、電気分解、電気透析、拡散透析、圧透析、ナナ透析、逆浸透、浸透気化などの隔膜；リチウムイオン電池や燃料電池などの隔膜；高分子固体電解質膜などの広範な用途に使用されている。汎用のイオン交換膜は、材質上で分類すると、炭化水素系イオン交換膜とパーフルオロカーボン系イオン交換膜に分けられる。

【0003】炭化水素系イオン交換膜の殆どは、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体に陽イオン交換基または陰イオン交換基を導入したものである。イオン交換基としては、スルホン酸基やカルボン酸基などの陽イオン交換基、あるいは四級アンモニウム塩基などの陰イオン交換基が使用されている。また、スチレン-ビニルピリジン-ジビニルベンゼン共重合体膜をスルホン化と四級化することにより、陽イオン交換基と陰イオン交換基とを有する両性イオン交換膜を作ることができる。炭化水素系イオン交換膜は、電気化学的性質に優れているものの、耐薬品性及び耐酸化性が十分ではなく、特に、高温や強い酸化雰囲気中などの過酷な条件下で使用する、耐久性が著しく低下する。したがって、炭化水素系イオン交換膜を電解用隔膜や電池用隔膜として使用すると、化学変化を受けて、イオン交換性能が低下する。

【0004】燃料電池の高分子固体電解質膜として開発されたパーフルオロカーボン系イオン交換膜は、高温における耐酸化性及び耐アルカリ性に優れているため、食塩電解用隔膜をはじめとして、広範な技術分野で使用されるに至っている。イオン交換基として、スルホン酸基やカルボン酸基を用いたパーフルオロカーボン系陽イオン

交換膜は、ナフィオン（Nafion; デュボン）、フレミオン（旭硝子）、アシプレックス（旭化成）、ネオセプタ（徳山曹達）などの商品名（登録商標名）で市販されている。

【0005】パーフルオロカーボン系イオン交換性ポリマーは、パーフルオロアルキレン基を主鎖骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にイオン交換基を有する構造を持つポリマーである。パーフルオロカーボン系イオン交換膜は、例えば、容易にイオン交換基に変換できる $-SO_3F$ またはカルボン酸エステルを有するパーフルオロカーボン系ポリマーを膜状に押出成形した後、加水分解等によりイオン交換基を導入することにより製造することができる。パーフルオロカーボンスルホン酸膜のスルホン酸基を化学反応によって陰イオン交換基に変換すれば、パーフルオロカーボン系陰イオン交換膜を得ることができる。デュボン社製のナフィオンは、テトラフルオロエチレンとパーフルオロスルホンエトキシビニルエーテルとの共重合体を加水分解したパーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーである。

【0006】パーフルオロカーボン系イオン交換膜は、化学的に安定であるものの、それ単独では、特に湿潤下での機械的強度が弱く、十分に薄膜化をすることができないという問題があった。市販のパーフルオロカーボン系陽イオン交換膜は、膜厚が $50 \sim 270 \mu m$ 程度であり、それより薄い膜厚にすると、湿潤下での機械的強度が著しく低下する。特公昭62-3164号公報には、改良された陽イオン交換基含有フルオロポリマーの製造法が提案されているが、その実施例に示されているイオン交換膜の厚みは $130 \mu m$ である。従来、パーフルオロカーボン系イオン交換膜の薄膜化は、実用上、 $50 \mu m$ までが限界であった。

【0007】パーフルオロカーボン系イオン交換膜は、燃料電池の高分子固体電解質膜、電解用隔膜、電気透析用隔膜などに用いられることが多い。これらの隔膜には、化学的に安定であること、イオンに対する選択透過性（例えば、 $Na^+$ を透過させ $OH^-$ の透過を阻止すること）が高いこと、高いイオン伝導性（例えば、 $H^+$ や $Na^+$ の伝導性）を有すること、機械的強度が強靱であることが要求される。

【0008】また、これらの隔膜は、種々の液体と接触した湿潤状態で用いられるため、特に湿潤下での機械的強度が強靱であることが重要である。さらに、これらの隔膜には、湿潤下における高温/低温の環境サイクル負荷後に機械的強度やイオン伝導度が低下せず、かつ、収縮などの寸法変化が生じないことが求められる。

【0009】以上の諸特性に加えて、これらの隔膜は、イオンを速やかに透過させる上で、隔膜自体の膜抵抗が低いことが必要であり、そのために、膜厚を可能な限り薄くできることが望まれている。高分子固体電解質膜な

どは、湿潤状態で使用しなければ、イオン伝導度の低下や分極の発生などの不都合を生じるため、反応ガスに加湿するなどして、間接的に湿潤状態を維持している。この場合、電解質膜の膜厚が薄いほど、反応ガスによる加湿効率が高くなり、限界電流密度が向上する。しかし、従来のパーフルオロカーボン系イオン交換膜は、特に湿潤下での機械的強度が低く、薄膜化には限界があり、しかも環境サイクル負荷後にイオン伝導度等の性能が低下するなどの問題があった。

10 【0010】従来、前記問題を解決するために、例えば、(1)スルホン酸基やカルボン酸基等の陽イオン交換基を有するパーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーにポリテトラフルオロエチレン（PTFE）短繊維を混合する方法（特開昭54-157777号公報）、(2)パーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーとPTFE繊維の織物とを複合化する方法（特公平2-16336号公報）、(3)パーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーとPTFE不織布とを複合化する方法（特開昭62-280231号公報）、(4)PTFE多孔質膜などの多孔質高分子薄膜の多孔質空隙部にパーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーを充填して複合膜とする方法（米国特許第5,094,895号、J. A. Kolde et al., Electrochemical Society Proceedings Vol.95, No.23, 193 (1995)）などが提案されている。これらの方法は、PTFEの短繊維や織物、不織布または多孔質膜によって、パーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーの機械的強度を補強するものである。

30 【0011】これらの方法によりパーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマーをPTFEの短繊維、織物、不織布または多孔質膜と複合化した膜は、パーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマー単独の膜に比べて、イオン伝導率が低下する。イオン伝導率の低下を抑制するために、複合化するPTFEの短繊維、織物、不織布または多孔質膜の使用量を低くすると、十分な補強効果を得ることが難しくなる。また、これらの複合化膜は、湿潤下での高温/低温の繰り返し環境サイクル負荷後にイオン伝導性や機械特性が低下する。その理由は、これらの複合化膜に本質的な特性として、補強材であるPTFEの短繊維、織物、不織布または多孔質膜が存在する部位と、イオン交換性ポリマーが存在する部位とで、機械的特性やイオン伝導度が不均質であることに起因するものと考えられる。

40 【0012】膜抵抗が小さく、かつ、均一で物理的強度のある陽イオン交換膜を提供することを目的として、フィルム状高分子基体にフルオロビニルスルホン酸系単量体をグラフト重合させた陽イオン交換膜（特開昭57-85826号公報）、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射した後、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta$ -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合さ

せ、次いで、得られたグラフト重合膜をスルホン化した陽イオン交換膜（特開昭60-55033号公報）などが提案されている。フィルムとしては、ポリエチレンフィルムやフッ素樹脂フィルムなどが用いられている。

【0013】しかしながら、上記のようなグラフト重合法では、官能基含有単量をフィルムの厚み方向へ均一にグラフト重合させることが難しく、得られた陽イオン交換膜は、厚み方向のイオン交換基濃度の分布にバラツキが生じやすい。また、グラフト重合による重合度にバラツキが生じやすいため、陽イオン交換膜の部位間でのイオン交換基濃度を均一に制御することが困難である。

【0014】前述の特公昭62-3164号公報には、フッ素化オレフィン共重合体からなるイオン交換樹脂を製膜するに際し、必要に応じて、オレフィン重合体や含フッ素重合体をブレンドして成形することもできると記載されている。しかし、単なるブレンド法では、イオン交換樹脂と含フッ素重合体が互いに分離して均一に混ざり合わないため、イオン伝導性が低く、かつ場所によるバラツキが大きく、また、機械的強度、特に湿潤下での強度が低く、良好なイオン交換膜を得ることができない。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、薄膜形成が可能で、特に湿潤下での機械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜などとして必要なイオン伝導度を有し、湿潤下での高温/低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が少なく、かつ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、並びにその製造方法を提供することにある。本発明の他の目的は、これらの優れた特性を有するイオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体、及びその製造方法を提供することにある。

【0016】本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理することにより、前記の如き諸特性に優れたイオン交換膜の得られることを見出した。支持体の代わりに、電極を使用すると、イオン交換膜・電極接合体を得ることができる。

【0017】本発明の方法によれば、膜厚20μm程度の薄膜であっても、引張破断強度に優れ、特に湿潤下での引張破断強度に優れるイオン交換膜を得ることができる。本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂を混合しているにもかかわらず、イオン伝導度がイオン交換性ポリマー（代表的には、パーフルオロアルキル系陽イオン交換性ポリマー）膜と同等である。しかも、本発明のイオン交換膜は、湿潤下での高温/低温の繰り返し環境サイク

ル負荷後にも、これらの性能の低下が従来技術によるイオン交換膜と比較して極めて少ない。

【0018】本発明のイオン交換膜は、フッ素樹脂を含有しているために、耐薬品性、耐熱性、耐酸化性などが良好である。特に、イオン交換性ポリマーとして、パーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーを使用すると、これらの特性が格別に優れた陽イオン交換膜を得ることができる。前記の水性分散液を用いて塗布法または流延法により製膜する際に、支持体の代わりに電極材料を使用すると、イオン交換膜・電極接合体を得ることができる。この接合体は、例えば、燃料電池の高分子固体電解質膜・電極複合体として好適である。水性分散液にフッ素樹脂の架橋剤を含有させておくと、加熱処理後に、膜中のフッ素樹脂が架橋され、その結果、機械的強度が更に優れたイオン交換膜を得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液から形成した膜状物を、該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理してなるイオン交換膜が提供される。また、本発明によれば、該イオン交換膜が電極上に形成されているイオン交換膜・電極接合体が提供される。

【0020】本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜の製造方法が提供される。

【0021】さらに、本発明によれば、少なくともフッ素樹脂微粒子（A）、イオン交換性ポリマー（B）、及び含フッ素界面活性物質（C）を含有する水性分散液を電極上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理するイオン交換膜・電極接合体の製造方法が提供される。

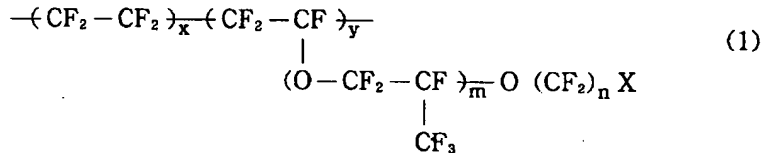
【0022】

【発明の実施の形態】1. フッ素樹脂微粒子

本発明で使用するフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体（TFE-HFP-VDF）、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、これらの2種以上の混合物などを挙げることができる。

【0023】本発明では、これらのフッ素樹脂の微粒子を使用する。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、通常50 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは40 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは30 $\mu\text{m}$ 以下である。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、多くの場合20 $\mu\text{m}$ 以下、さらには15 $\mu\text{m}$ 以下であるときに、湿潤下の機械的強度などの点で良好な結果が得られやすい。フッ素樹脂微粒子の平均粒径の下限は、特に制限されないが、通常0.1 $\mu\text{m}$ 程度である。フッ素樹脂微粒子の形状は、球形でも非対称形状でもよいが、機械的強度に優れたイオン交換膜が得られやすい点で、非対称形状であることが望ましい。フッ素樹脂微粒子の平均粒径は、フッ素樹脂微粒子が重合法によるもの（ディスパーション）については光散乱法により、また、フッ素樹脂微粒子が粉砕法によるものについては電子顕微鏡により、それぞれ測定した値である。

【0024】フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液としては、フッ素樹脂微粒子を水に懸濁した懸濁液、乳化重合で得られたラテックスを濃縮・安定化したディスパーションなどが挙げられる。フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液は、水を分散媒体として使用するが、所望により、アルコール\*20



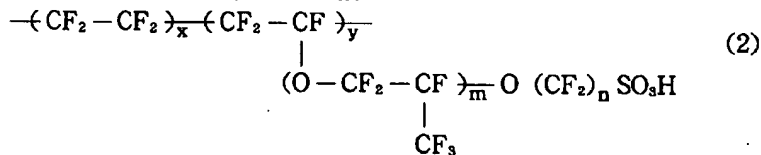
【0027】 $m \geq 0$

$n = 1 \sim 5$

$x, y =$  共重合モル比 (任意)

$X = -\text{SO}_3, \text{H}, -\text{COOH}, -\text{C}(\text{CF}_3)_2, \text{OH}, -\text{SO}_2, \text{NHR} (\text{R} = \text{炭化水素基}), -\text{P}(\text{O})(\text{O})_2$ 、またはこれらの誘導体

【0028】これらのパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーは、陽イオン交換基として、スルホン酸※



【0030】 $m \geq 0$

$n = 1 \sim 5$

イオン交換当量 = 800 ~ 1200

【0031】フッ素樹脂として、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体(TFE-HFP-VDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)などの比較的低融点の樹脂を使用すると、耐酸化性や耐アルカリ性を満たす限りにおいて、イオン交換性ポリマーとして、ポリエチレングリコールやポリスチレンスルホン酸などの炭化

\*ルなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒を併用してもよい。フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液を調製する段階で、後述の含フッ素界面活性物質を添加することができる。水性懸濁液中のフッ素樹脂微粒子の濃度は、特に限定されないが、通常5~80重量%、好ましくは10~70重量%、より好ましくは15~60重量%である。

【0025】2. イオン交換性ポリマー

イオン交換性ポリマーとしては、特に限定されないが、好ましくは、フッ素原子とイオン交換基とを含有するイオン交換性フッ素ポリマーであり、より好ましくは、フッ素原子と陽イオン交換基を含有する陽イオン交換性フッ素ポリマーである。このような陽イオン交換性ポリマーとしては、パーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマー、 $\alpha, \alpha, \beta$ -トリフルオロスチレンスルホン酸重合体などを挙げることができる。これらの中でも、下記の式(1)で表されるパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーが好ましい。

【0026】

【化1】

※基、カルボン酸基、リン酸基、パーフルオロ三級アルコール基、スルホン酸アミド基などを有するものである。

$m$ は、好ましくは0~10である。これらの中でも、下記の式(2)で表されるパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーが特に好ましい。

【0029】

【化2】

水素系イオン交換性ポリマーを使用することもできる。

【0032】イオン交換性ポリマー、特にパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーが水や有機溶媒などに難溶性の場合には、イオン交換基を該イオン交換基に変換し得る官能基(例えば、カルボン酸エステル基)とするか、あるいはそのような官能基を有する前駆体を使用することができ、本発明で使用するイオン交換性ポリマーには、このような前駆体なども包含される。このような前駆体等を使用した場合には、製膜後、または膜状物の加熱処理後に、加水分解や中和などの処理を行っ

て、官能基をイオン交換基に変換させる。難溶性のイオン交換性ポリマーを使用する場合には、その溶液中に、該ポリマーの一部が分散状態で存在していてもよい。

【0033】イオン交換性ポリマーの溶液は、溶媒として、例えば、水、アルコール、アセトン、テトラヒドロフラン、これらの混合溶媒などを使用して調製する。溶媒としては、水とアルコールなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒とを併用した混合溶媒が特に好ましい。溶液中のイオン交換性ポリマーの濃度は、特に限定されないが、通常5～80重量%、好ましくは10～70重量%、より好ましくは15～60重量%である。

#### 【0034】3. 含フッ素界面活性物質

水性分散液中で、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを均一に分散混合させるために、含フッ素界面活性物質を添加する。含フッ素界面活性物質を添加することにより、フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液とイオン交換性ポリマーの溶液とを混合する際に、フッ素樹脂微粒子が凝集するのを防ぎ、かつ、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーとを均一に分散させることができ、それによって、イオン導電性に優れたイオン交換膜を得ることができる。

【0035】市販のフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液には、フッ素樹脂微粒子を乳化させるために界面活性物質を含有するものもあるが、乳化のために混合された界面活性物質の含有量だけでは、フッ素樹脂微粒子の水性懸濁液とイオン交換性ポリマーの溶液とを混合する際にフッ素樹脂微粒子が凝集するのを防ぐことは困難である。また、その界面活性物質が含フッ素界面活性物質以外のものであると、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマー、殊に陽イオン交換性フッ素ポリマーとを含有する水性分散液の凝集を防ぐことが難しい。そのために、本発明では、水性分散液を調製する際に、含フッ素界面活性物質を添加して、水性分散液中含フッ素界面活性物質を含有させる。

【0036】含フッ素界面活性物質としては、分子量が100,000以下、好ましくは10,000以下、より好ましくは5,000以下のノニオン系またはアニオン系の含フッ素界面活性物質が好ましい。含フッ素界面活性物質の具体例としては、例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩（例えば、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩）、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンスルホン酸塩などのアニオン系の含フッ素界面活性物質；パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、パーフルオロアルキルアルコキシレート、フッ素化アルキルエステルなどのノニオン系の含フッ素界面活性物質を挙げることができる。これらの中でも、本発明では、パーフルオロアルキルスルホン酸ナトリウムまたはカリウムが好ましい。

【0037】含フッ素界面活性物質が固体の場合には、

固体状態でフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液及び／またはイオン交換性ポリマーの溶液に溶解させるのではなく、予め含フッ素界面活性物質の溶液を調製しておき、この溶液をフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液及び／またはイオン交換性ポリマーの溶液に溶解させることが均一分散性の観点から好ましい。溶媒としては、水とアルコールなどの水混和性で易揮発性の有機溶媒とを併用した混合溶媒であることが望ましい。溶媒のアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどを挙げることができる。溶液中の含フッ素界面活性物質の濃度は、特に限定されないが、通常1～80重量%、好ましくは3～50重量%、より好ましくは5～30重量%である。

#### 【0038】4. フッ素樹脂の架橋剤

イオン交換膜の湿潤下で機械的強度の向上や、湿潤下での高温／低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下をさらに小さくするために、膜中のフッ素樹脂を架橋することができる。フッ素樹脂を架橋するためには、水性分散液に架橋性の物質（架橋剤）を含有させておき、該水性分散液から形成した膜状物に電離性放射線を照射したり、あるいは膜状物を加熱して架橋させればよい。架橋剤は、予めフッ素樹脂微粒子の水性懸濁液に添加しておいてもよいし、あるいはフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液に添加してもよい。

【0039】架橋剤は、使用するフッ素樹脂の種類によって、それに適したものを選択使用することが望ましい。例えば、フッ素樹脂がETFEのようにエチレン単位を共重成分として含有する場合には、架橋剤として、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロベニルベンゼン、トリメチロールプロパントリアクリレートなどの多官能性のラジカル重合性モノマーが好ましい。フッ素樹脂が、テトラフルオロエチレンヘキサフルオロプロピレンフッ化ビニル共重合体などのフッ化ビニリデンを共重成分として含有する場合には、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミノ（パーフルオロ）アルカン、フェニレンジアミン等のポリアミン；2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（2-ヒドロキシフェニル）メタンなどのポリオール；などが好ましい。

【0040】架橋剤として、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、りん酸基などのイオン伝導性の官能基を含有する物質を用いれば、イオン交換膜のイオン伝導度を向上させることが可能である。イオン伝導性の官能基を含有する架橋剤としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジイソプロベニルベンゼン、フェニレンジアミン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン等のベンゼン環をクロロスルホン酸や硫酸などによってスルホン化した化合物が挙げられる。予めイ

オン伝導性の官能基を導入した架橋剤を用いる代わりに、前記の如きベンゼン環を含有する架橋剤を用いて、膜状物を形成した後、あるいは膜状物を架橋した後、後処理工程でスルホン化するなどして、イオン伝導性の官能基を導入してもよい。

【0041】架橋剤の使用割合は、特に限定されないが、フッ素樹脂微粒子100重量部に対して、通常0.1〜30重量部、好ましくは0.5〜20重量部、より好ましくは1〜15重量部である。架橋剤の使用割合がこの範囲内にあるときに、機械的強度や耐久性が十分に改善されやすい。

#### 【0042】5. イオン交換膜の製造方法

本発明では、少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性物質を含有する水性分散液を支持体上に塗布または流延し、乾燥して、膜状物を形成し、次いで、該膜状物を該フッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理することにより、イオン交換膜を製造する。支持体としては、特に限定されないが、SUS板などの金属板；耐熱性樹脂のシートやフィルム；など、通常、フッ素樹脂の融点以上での加熱処理に耐える材質のものを使用する。

【0043】フッ素樹脂微粒子(A)とイオン交換性ポリマー(B)の混合比率(A:B)は、固形分基準の重量比で、通常1:99〜80:20、好ましくは3:97〜50:50、より好ましくは5:95〜30:70である。フッ素樹脂微粒子の混合比率が少なすぎると、イオン交換膜の機械的強度が低下し、また、湿潤下での高温/低温の繰り返し環境サイクル負荷後の性能低下が大きくなる。フッ素樹脂微粒子の混合比率が多すぎると、イオン伝導度が低下する。

【0044】フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーの混合比率は、フッ素樹脂やイオン交換性ポリマーの種類、所望のイオン交換容量などに応じて、上記範囲内で適宜設定することが望ましい。成形後のイオン交換膜中のイオン交換基の濃度は、イオン交換容量で0.1〜2 meq/gの範囲になることが好ましい。

【0045】含フッ素界面活性物質の混合比率は、水性分散液の全量基準で、通常0.01〜15重量%、好ましくは0.05〜10重量%程度である。含フッ素界面活性物質の混合比率が少なすぎると、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーの凝集を防ぐことが困難になり、多すぎると、機械的強度が低下したり、環境サイクル負荷後の特性低下が大きくなったりする。

【0046】少なくともフッ素樹脂微粒子、イオン交換性ポリマー、及び含フッ素界面活性剤を含有し、所望により、フッ素樹脂の架橋剤などをさらに含有する水性分散液を用いて膜状物を形成する方法としては、水性分散液を支持体上に塗布するか、あるいは流延する方法が好ましい。水性分散液を塗布または流延するには、例えば、支持体上に水性分散液を滴下させて流延する方法、

刷毛で塗布する方法、スプレーコートする方法、スピンコートする方法などが挙げられる。塗布法や流延法を採用することにより、大面積のイオン交換膜を容易に量産することが可能である。支持体の形状や塗布法または流延法を工夫することにより、フィルム状の他に、各種形状のイオン交換膜とすることもできる。

【0047】水性分散液を支持体上に塗布または流延した後、乾燥して、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを含む混合物からなる膜状物(乾燥皮膜)を形成する。水性分散液を使用することにより、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーを均一に混合することができ、均質な膜状物を得ることができる。乾燥して得た膜状物は、用いたフッ素樹脂の融点以上の温度で加熱処理する。加熱処理により、通常、フッ素樹脂微粒子が焼結され、フッ素樹脂微粒子とイオン交換性ポリマーが一体化して、機械的強度、耐熱性、耐薬品性、耐酸化性、湿潤後の機械的強度と耐久性などに優れたイオン交換膜を形成することができる。本発明のイオン交換膜は、加熱処理後、急冷して、支持体から剥離する。

【0048】水性分散液がフッ素樹脂の架橋剤を含有する場合は、架橋剤を活性化させて、フッ素樹脂を架橋させる。該架橋剤が熱により効果を発揮するものである場合には、前述の加熱処理時に架橋反応が起こる。架橋反応のために、必要があれば、有機過酸化物や有機アゾ化合物などのラジカル開始剤を含有させておくこともできる。該架橋剤が活性光線の照射により効果を発揮するものである場合には、加熱処理の前後に、電子線や紫外線などの活性光線を照射して架橋反応を起こさせる。

【0049】本発明のイオン交換膜中には、イオン交換性ポリマーが均一に分散しているため、場所によるイオン交換性能のバラツキがなく、厚み方向のバラツキもない。本発明のイオン交換膜の膜厚は、特に限定されず、使用目的に応じて適宜選択することができるが、通常5〜100  $\mu\text{m}$ 、好ましくは8〜50  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10〜30  $\mu\text{m}$ であり、多くの場合、20  $\mu\text{m}$ 程度の薄膜で良好な結果を得ることができる。

【0050】本発明のイオン交換膜は、例えば、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の電解質隔膜などとして用いる場合は、乾燥状態における引張破断強度が15 MPa以上、湿潤状態における引張破断強度が10 MPa以上、水中での体積抵抗率が15  $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下(すなわち、イオン伝導度が0.07 S/cm以上)であることが望ましい。特に、本発明のイオン交換膜は、乾燥状態及び湿潤状態ともに、引張破断強度が15 MPa以上、好ましくは20 MPa以上で、かつ、水中における体積抵抗率が13  $\Omega \cdot \text{cm}$ 以下であることが望ましい。本発明のイオン交換膜は、相対湿度95%下で、−40℃から+85℃の繰り返し環境サイクル負荷後も、前記と同等の物性を保持していることが望ましい。さらに、本発明のイオン交換膜は、環境サイクル負荷後に、寸法収

縮率が好ましくは5%以下、より好ましくは3%以下であることが望ましい。

【0051】本発明のイオン交換膜は、スルホン酸基などの陽イオン交換基を有するものである場合、変性反応により、陰イオン交換基に変換させることもできる。スルホン酸基をカルボン酸基に変換してもよい。また、アンモニアやアミンによりイオン交換膜の表面修飾を行うことができる。イオン交換膜の表面をスルホンアミド化してもよい。これらの改質は、この技術分野の常法に従って実施することができる。さらに、製膜工程で、補強材と一体化させて複合膜とすることも可能である。

#### 【0052】6. イオン交換膜・電極接合体

本発明のイオン交換膜を製造する際、水性分散液を塗布または流延する支持体の代わりに、リチウムイオン電池や燃料電池などの電極に用いるのに必要な導電性を有する電極材料を用いると、イオン交換膜（電解質膜）と電極が一体化したイオン交換膜・電極接合体を製造することができる。この方法によれば、イオン交換膜を電極の表面にホットプレス等により接着させる必要がないため、イオン交換膜及び電極の劣化や損傷を防ぐことがで

【0053】この方法により得られるイオン交換膜・電極接合体は、電極とイオン交換膜との密着性に優れ、長期間にわたって信頼性に優れるものである。電極材料としては、リチウムイオン電池や燃料電池などの電極に用いるのに必要な導電性を有しており、耐酸化性、耐酸性、耐アルカリ性などに優れるカーボンクロス、カーボンペーパー、チタン、ステンレス等が適している。

#### 【0054】

【実施例】以下、本発明について、実施例及び比較例を挙げて具体的に説明する。なお、物性等の測定法は、以下のとおりである。

##### (1) 膜厚

ダイヤルゲージを用いて測定した。

##### (2) 引張破断強度

イオン交換膜から幅5mmの短冊を切り出して試料とし、この試料をインストロン引張試験機を用いて、引張速度10mm/分で破断するまで引っ張って、引張破断強度を測定した。乾燥状態の試料と、試料を水に24時間浸漬後の湿潤状態での試料を用いて、引張破断強度を測定した。

【0055】(3) イオン伝導度（水中での体積抵抗率）

試料膜を直径1.5cmの円形に切り抜き、蒸留水中で2cmの白金板電極で挟み、交流10KHzで1Vの電圧を印加して、体積抵抗率を測定した。

##### (4) 環境サイクル負荷条件

試料に以下のサイクル（1サイクル＝①～④）を50サイクル負荷した。負荷中、フィルムの両端は固定しなかつた。

①-40℃→+85℃、95%RH、0.5hr

②保持：+85℃、95%RH、1hr

③降温：+85℃→-40℃、95%RH、0.5hr

④保持：-40℃、1hr

##### (5) 収縮率

環境サイクル負荷前後の試料の長さの変化から、寸法収縮率を算出した。

【0056】【実施例1】ポリテトラフルオロエチレン（PTFE；球状、平均粒径＝約0.3μm）を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水（9/1）混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュボン社製ナフィオン117（登録商標）〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水（9/1）混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60℃で30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を370℃で5分間加熱した。この後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50℃のエタノール中に浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。

【0057】この陽イオン交換膜の膜厚をダイヤルゲージで測定したところ、21μmであった。このイオン交換膜の引張破断強度は、乾燥状態で25MPa、水に24時間浸漬後の湿潤状態では21MPaであった。このイオン交換膜を直径2cmの円形に切り抜き、蒸留水中で白金板電極で挟み、交流10KHzで1Vの電圧を印加して抵抗値を測定したところ、体積抵抗率は11Ω・cmであった。このイオン交換膜を、所定の条件の環境サイクルを50サイクル負荷した後、引張破断強度は、乾燥状態では23MPa、水に24時間浸漬後の湿潤状態では20MPa、体積抵抗率は12Ω・cmであった。また、環境サイクル負荷前からの寸法収縮率は2%であった。

【0058】【実施例2】テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA；球状、平均粒径＝約30μm）を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水（9/1）混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュボン社製ナフィオン117（登録商標）〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水（9/1）混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0059】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60℃で30



分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を350℃で5分間加熱した。その後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50℃のエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0060】[実施例3] テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA; 非対称形状、平均粒径=約6μm)を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュボン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0061】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60℃で30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を350℃で5分間加熱した。その後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50℃のエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0062】[実施例4] エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE; 非対称形状、平均粒径=約12μm)を約20重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュボン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0063】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60℃で30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を300℃で5分間加

熱した。その後、直ちに、乾燥皮膜が形成されたSUS316板を温度-50℃のエタノールに浸漬し、そして、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0064】[実施例5] エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE; 非対称形状、平均粒径=約20μm)を約18重量%、ジビニルベンゼン(DVB)を2重量%の割合で含有する水性懸濁液20mlにパーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム10%を含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液1mlを混合溶解し、次いで、パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー〔デュボン社製ナフィオン117(登録商標)〕を20重量%の割合で含有するイソプロピルアルコール/水(9/1)混合溶液80mlを加えて、室温で2時間混合攪拌した。

【0065】得られた水性分散液をSUS316板上に滴下し、100μmの厚さに流延した後、60℃で30分間乾燥して皮膜を形成した。この滴下、流延、乾燥操作を3回繰り返した後、乾燥皮膜を300℃で5分間加熱した。その後、100KGyのCo60電子線を照射した。次いで、SUS316板から皮膜を剥離して、陽イオン交換膜を得た。得られた陽イオン交換膜について、実施例1と同様に特性を評価した。結果を表1に示す。

【0066】[比較例1] パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー膜(デュボン社製ナフィオン112、膜厚=51μm)について、実施例1と同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0067】[比較例2] パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー(デュボン社製ナフィオン117)を50重量%の割合で含有するアルコール/水混合溶液に、延伸PTFE多孔質膜(気孔率=89%、膜厚=20μm)を浸漬した後、引き上げて、該多孔質膜が収縮しないように固定しながら乾燥した。この操作を10回繰り返して、延伸PTFE多孔質膜の多孔質空隙内にパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマーを充填した。このようにして得られた陽イオン交換膜を用いて、実施例1と同様の測定を実施した。結果を表1に示す。

【0068】

〔表1〕

17

18

表 1

	実 施 例					比 較 例	
	1	2	3	4	5	1	2
(A) フッ素樹脂粒子平均粒径(μm)	PTFE 0.3 球形 Nafion PFDS	PFA 30 球形 Nafion PFDS	PFA 6 非対称 Nafion PFDS	ETFE 12 非対称 Nafion PFDS	ETFE 20 非対称 Nafion PFDS DVB	—	—
(B) イオン交換樹脂の架橋剤含有率(%)	—	—	—	—	—	—	—
(C) フッ素樹脂の架橋剤含有率(%)	—	—	—	—	—	—	—
(D) フッ素樹脂の架橋剤含有率(%)	—	—	—	—	—	—	—
イオン交換膜厚(μm)	21	20	19	19	20	単独膜 51	複合膜 49
イオン交換膜の物性							
引張強度(MPa)	25	29	35	38	43	21	24
乾燥状態の引張強度(MPa)	21	22	26	31	33	6	17
湿潤状態の引張強度(MPa)	11	11	10	11	11	11	12
環境サイクルの負荷後の物性							
引張強度(MPa)	23	27	32	36	41	16	20
乾燥状態の引張強度(MPa)	20	22	25	29	31	4	14
湿潤状態の引張強度(MPa)	12	11	11	11	11	13	14
体積収縮率(%)	2	2	2	2	1	12	9

【0069】(脚注)

- (1) PTFE: ポリテトラフルオロエチレン  
 (2) PFA: テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体  
 (3) ETFE: エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体  
 (4) Nafion: デュボン社製Nafion117 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー)  
 (5) PFDS: パーフルオロデシルスルホン酸ナトリウム  
 (6) DVB: ジビニルベンゼン  
 (7) 単独膜: デュボン社製Nafion112 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー) 膜  
 (8) 複合膜: 延伸PTFE多孔質膜(気孔率=89%、膜厚=20μm)の多孔質空隙内にデュボン社製Nafion117 (パーフルオロカーボンスルホン酸ポリマ

一)を充填した陽イオン交換膜

【0070】[比較例3] ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を約60重量%の割合で含有する水性懸濁液(ダイキン工業社製D1-F) 10mlにパーフルオロカーボンスルホン酸ポリマー[デュボン社製Nafion117 (登録商標)] を約50重量%の割合で含有するアルコール/水混合溶液80mlを加えて、混合したところ、PTFE粒子が凝集し、沈殿した。沈殿を攪拌してSUS316板上に滴下し、1000rpmで5分間回転させてスピンコートした。その後、60℃で15分間乾燥して皮膜を形成し、さらに、乾燥皮膜を370℃で5分間加熱焼結したが、PTFE粒子が凝集した部分と、これ以外の部分が完全に分離して、均一な薄膜が得られなかった。

【0071】

【発明の効果】本発明によれば、薄膜成形が可能で、機

械的強度に優れ、リチウムイオン電池の隔膜や燃料電池の高分子電解質膜として必要なイオン伝導度を有し、湿润後の機械的強度と耐久性に優れ、イオン交換基の場所によるバラツキが小さく、大面積の量産にも適したイオン交換膜、並びにその製造方法が提供される。また、本発明によれば、上記の優れた性能を有するイオン交換膜と電極とが一体化したイオン交換膜・電極接合体とその製造方法が提供される。

【0072】本発明のイオン交換膜は、薄膜でも湿润下\*

\*での機械的強度に優れているため、フッ素樹脂とパーフルオロカーボン系陽イオン交換性ポリマーとの均質な混合物からなる薄膜状の陽イオン交換膜として特に好適である。本発明のイオン交換膜は、電気分解、電気透析、拡散透析、圧透析、ドナン透析、逆浸透、浸透気化などの隔膜；リチウムイオン電池や燃料電池などの隔膜や高分子固体電解質膜；などの広範な用途に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H 0 1 B 13/00		H 0 1 B 13/00	Z
H 0 1 M 4/86		H 0 1 M 4/86	B
	8/02		P
	8/10		
// H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	B
C 0 8 L 27:12			